

**(54) NON-AQUEOUS DISPERSION TYPE RESIN COMPOSITION**

(11) 2-34605 (A) (43) 5.2.1990 (19) JP

(21) Appl. No. 63-182831 (22) 23.7.1988

(71) DAINIPPON INK &amp; CHEM INC (72) SADANORI YOSHIDA(3)

(51) Int. Cl<sup>5</sup>. C08F214/18, C08F214/24, C08F214/26, C08F214/28, C08F216/02, C08L27/12

**PURPOSE:** To produce a coating film improved in workability in coating and excellent in durability by subjecting a fluoroolefin to non-aqueous dispersion polymerization with a vinyl monomer containing an OH group in a specific organic solvent in the presence of a dispersion stabilizer.

**CONSTITUTION:** 100 pts.wt. monomer mixture comprising 15-70 pts.wt. fluoroolefin (e.g., vinyl fluoride), 1-40 pts.wt. vinyl monomer containing a hydroxyl group (e.g., 2-hydroxyethyl vinyl ether) and 0-84 pts.wt. other copolymerizable monomer (e.g., methyl vinyl ether) is copolymerized to produce a fluoroolefin copolymer. The produced copolymer is subjected to non-aqueous dispersion polymerization under a pressure of 100kg/cm<sup>2</sup> or below at 0-140°C in an organic solvent which does not dissolve the copolymer (e.g., hexane) in the presence of 2-400 pts.wt. dispersion stabilizer which can dissolve or swell in the organic solvent (e.g., n-butyl (meth)acrylate) and 0.01-10 pts.wt. redical polymerizing initiator (e.g., azobisisobutyronitrile).

**(54) MANUFACTURE OF VINYLIDENE FLUORIDE COPOLYMER**

(11) 2-34606 (A) (43) 5.2.1990 (19) JP

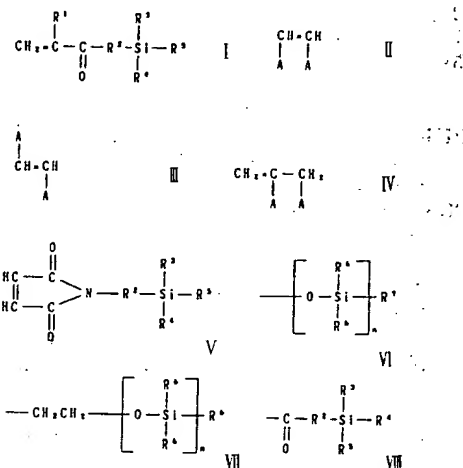
(21) Appl. No. 63-183841 (22) 22.7.1988

(71) SHIN ETSU CHEM CO LTD (72) JUNICHI WATANABE

(51) Int. Cl<sup>5</sup>. C08F214/22, C08F216/36//C08F214/22, C08F216/36

**PURPOSE:** To improve the impact resistance and low-temperature resistance by copolymerizing a monomer having a polymerizable double bond and containing a vinylidene chloride with a specific organosilicon compound.

**CONSTITUTION:** 50-99wt.% monomer mixture comprising 50wt.% or more vinylidene fluoride and a monomer having a polymerizable double bond (e.g., tetrafluoroethylene) is copolymerized with 50-1 wt.% organosilicon compound having a polymerizable double bond of one of formulae I-V [ wherein R<sup>1</sup> is H or 1-3C alkyl; R<sup>2</sup> is a divalent group; R<sup>3-5</sup> are each a 1-20C monovalent hydrocarbon group, 1-3C alkoxy, or a group of formula VI (wherein R<sup>6</sup> is a 1-20C monovalent hydrocarbon group; n is 0-100; and R<sup>7</sup> is R<sup>6</sup> or a group of formula VII); and A is a group of formula VIII) in the presence of a radical polymerization initiator (e.g., di-n-propylperoxy dicarbonate) at 20-100°C for 1-50hr.

**(54) MANUFACTURE OF HIGHLY WATER-ABSORPTIVE POLYMER**

(11) 2-34607 (A) (43) 5.2.1990 (19) JP

(21) Appl. No. 63-183365 (22) 22.7.1988

(71) MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD (72) KIICHI ITO(3)

(51) Int. Cl<sup>5</sup>. C08F220/06, C08F210, C09K3/00//C08F220/56, C08F220/60, C08F226/06

**PURPOSE:** To improve the water-absorbency by subjecting a specific partially neutralized sodium acrylate to aqueous solution polymerization in the presence of a basic vinyl monomer and a crosslinking agent.

**CONSTITUTION:** A partially neutralized sodium acrylate (A) wherein 20-50% carboxyl groups of the acrylic acid are neutralized with a sodium salt and whose concentration in aqueous solution is 45-80wt.% is subjected to solution polymerization with at least one basic vinyl monomer (B) selected from the group consisting of (meth)acrylamide, N-dimethyl(meth)acrylamide, dimethylaminoethyl(meth)acrylamide, 2-vinylpyridine, and 4-vinylpyridine in an amount of 20mol% or less for the component (A) in the presence of a crosslinking agent (e.g., N,N'-methylenebisacrylamide) and a water-soluble radical polymerization initiator (e.g., 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride) in an amount of 0.001-10wt.% for the component (A).

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-34605

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1980)2月5日

C 08 F 214/18  
2/14  
214/24  
214/26  
214/28  
216/02  
C 08 L 27/12

MKK  
MBD  
MKN  
MKQ  
MKR  
MKV  
LGJ

7602-4J  
7107-4J  
7602-4J  
7602-4J  
7602-4J  
8830-4J  
7445-4J

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全11頁)

⑮ 発明の名称 非水分散型樹脂組成物

⑯ 特 願 昭63-182831

⑰ 出 願 昭63(1988)7月23日

⑱ 発 明 者 吉 田 貞 徳 大阪府泉大津市西港町13-13-408  
⑱ 発 明 者 大 岡 正 隆 大阪府堺市出島町2-7-46-410  
⑱ 発 明 者 田 中 博 夫 大阪府岸和田市天神山町2-10-10  
⑱ 発 明 者 小 沢 洋 大阪府泉大津市松之浜町2-12-34  
⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
株式会社  
⑳ 代 理 人 弁理士 水野 喜夫

明 細 書

1. 発明の名称

非水分散型樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. フルオロオレフィンと水酸基を含有するビニル系単量体類を必須の単量体成分とし、さらに必要とすれば他の共重合可能な単量体類を含む単量体混合物を、或単量体混合物から得られるフルオロオレフィン共重合体(I)を溶解しない有機溶剤中で、該有機溶剤に溶解もしくは膨潤し得る分散安定化剤の存在下に、非水分散型組成せしめて得られる非水性重合体分散液を必須成分として含んで成ることを特徴とする非水分散型樹脂組成物。
2. 非水性重合体分散液のほか水酸基と反応性を有する硬化剤を必須成分として含むものである請求項1に記載の非水分散型樹脂組成物。
3. フルオロオレフィン共重合体(I)が、(i)フルオロオレフィン15~70重量部、(ii)水酸基含有ビニル系単量体類1~40重量部、(iii)他の共重合可能な単量体類0~84重量部を、総量が100重量部と

なるように用いて共重合させて得られる共重合体である請求項1または2に記載の非水分散型樹脂組成物。

4. 前記したフルオロオレフィンが、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよびC<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>なる(パー)フルオロアルキルトリフルオロビニルエーテルより成る群から選ばれる少なくとも一種である請求項1または2に記載の非水分散型樹脂組成物。

5. 前記したフルオロオレフィン共重合体(I)が、C<sub>2</sub>~C<sub>18</sub>のアルキル基を有するアルキルビニルエーテル類、シクロアルキルビニルエーテル類、C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>のアルキル基を有するカルボン酸ビニルエステル類、安息香酸ビニル、p-tert-ブチル安息香酸ビニルおよびシクロヘキサンカルボン酸ビニルから成る群から選ばれる少なくとも一種を必須の共重合成分とするものである請求項1または2に記載の非水分散型樹脂組成物。

6. 前記した分散安定化剤が、フルオロオレフィン共重合体(I)と相違するフルオロオレフィン系重合体(II)である請求項1または2に記載の非水分散型樹脂組成物。

7. 前記した分散安定化剤が、 $C_4 \sim C_{17}$ のアルキル基を有するカルボン酸ビニルエステル系、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、 $C_2 \sim C_{18}$ のアルキル基を有するアルキルビニルエーテル類およびシクロアルキルビニルエーテル類より成る群から選ばれる少なくとも一種を必須成分とし共重合成成分としてフルオロオレフィンを含有しない重合体、 $C_4$ 以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルを必須成分とする共重合体、ポリエステル系重合体、アルキド系重合体およびアミノ樹脂から成る群より選ばれる少なくとも一種である請求項1または2に記載の非水分散型樹脂組成物。

8. 前記した分散安定化剤が、重合性二重結合を有する重合体である請求項1または2に記載の非水分散型樹脂組成物。

近年、溶液型でかつ超高耐候性の塗膜を形成する常温硬化可能なフルオロオレフィン共重合体が開発され、主として塗料用として使用されるようになって来ている。

しかし、かかる溶液型のフルオロオレフィン共重合体に用いられている溶剤は、通常、芳香族炭水素の如き光化学反応性の高い有機溶剤から成り、溶剤型のフルオロオレフィン共重合体が塗料として塗装される際には、光化学反応性の高い有機溶剤が大気中へ排出されて大気汚染の原因となる。さらには、上記した有機溶剤は一般にはポリマーの溶解性に富み、溶液型のフルオロオレフィン共重合体から成る塗料が下塗りの施された塗装物に塗装される場合には、下塗りの塗膜を膨潤させて、“ちぢみ”や“ふくれ”の原因となる。

また、溶液型のフルオロオレフィン共重合体は、通常の溶液型樹脂と同様に分子量が高くなると粘度が上がるという粘度特性を有しており、塗膜物性の面から高分子量タイプのフルオロオレフィン共重合体からなる塗料を塗装する場合には、塗装

9. 前記した水酸基と反応性を有する硬化剤が、ポリイソシアネート化合物、ブロック化ポリイソシアネート化合物およびアミノ樹脂より成る群から選ばれる少なくとも一種である請求項2に記載の非水分散型樹脂組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (発明の目的)

##### (産業上の利用分野)

本発明は、塗料用、シーリング剤、フィルム用等に有用な非水分散型樹脂組成物に関し、さらに詳細には、フルオロオレフィンと水酸基を含有するビニル系単量体類と要すれば他の共重合可能な単量体類とを、前記単量体混合物より得られるフルオロオレフィン共重合体(I)を溶解しない有機溶剤中で、該有機溶剤に溶解もしくは膨潤し得る分散安定化剤の存在下に、非水分散重合せしめて得られる非水性重合体分散液を必須成分として含んで成ることを特徴とする非水分散型樹脂組成物に関するものである。

##### (従来の技術とその問題点)

可能な粘度まで下げるに多量の溶剤を要し、塗装不揮発分が低下して塗装作業性に劣るなどの問題がある。

##### (発明が解決しようとする課題)

本発明者らは、前記した問題点を解決するべく鋭意研究を重ねた結果、生成する水酸基含有のフルオロオレフィン共重合体(I)を溶解しない有機溶剤中で、該有機溶剤に溶解もしくは膨潤し得る分散安定化剤の存在下に、フルオロオレフィンと水酸基を含有するビニル系単量体類を必須成分とする単量体混合物を非水分散重合せしめて得られる非水性重合体分散液を必須成分として含んで成る非水分散型樹脂組成物が、前記した問題点を解決し、かつ、優れた耐久性のある塗膜を形成することを見出し、本発明を完成させるに至った。

##### (発明の構成)

##### (課題を解決するための手段)

本発明を概説すれば、本発明は、フルオロオレフィンと水酸基を含有するビニル系単量体類を必須の単量体成分とし、さらに必要とすれば他の共

重合可能な単量体類をも含む単量体混合物を、該単量体混合物から得られるフルオロオレフィン共重合体(I)を溶解しない有機溶剤中で、該有機溶剤に溶解もしくは膨潤し得る分散安定化剤の存在下に、非水分散重合せしめて得られる非水性重合体分散液を必須成分として含んで成る非水分散型樹脂組成物に関するものである。

以下、本発明の構成について詳しく説明する。

本発明において分散体であるフルオロオレフィン共重合体(I)のフルオロオレフィン成分としては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、プロモトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレンもしくは(パー)フルオロアルキルトリフルオロビニルエーテル(但し、(パー)フルオロアルキル基の炭素数は1~18個)などが代表的なものである。

つぎに、本発明で使用する水酸基を含有するビニル系単量体類としては、2-ヒドロキシエチル

ビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、3-ヒドロキシプロピルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートもしくは1-ヒドロキシメチル-4-ビニルオキシメチルシクロヘキサン等が代表的なものである。

本発明になる水酸基含有フルオロオレフィン共重合体(I)を調製する際に、前記必須の単量体成分の他に、これら必須の単量体成分と共重合することができる他の単量体類を必要に応じて使用することができる。かかる他の共重合可能な単量体類(以下、共重合可能な単量体類(Q)と略記する。)としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、

イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ヘキシルビニルエーテル、n-オクチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルもしくはメチルシクロヘキシルビニルエーテルの如きシクロアルキルビニルエーテル類；ベンジルビニルエーテルもしくはフェネチルビニルエーテルの如きアラルキルビニルエーテル類；2,2,3,3-テトラフルオロプロピルビニルエーテル、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルビニルエーテル、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-ヘキサデカフルオロノニルビニルエーテル、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロエチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル、パーフルオロオクチルビニルエーテル、パーフルオロヘキシルビニルエーテルの如き(パー)フルオロアルキルビニルエーテル類；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、p-tert-ブチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類；さらには、エチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、(メタ)アクリロニトリル、後述する如き各種(メタ)アクリル酸エステル類等が代表的なものである。そして、かかる共重合可能な単量体類(Q)のうち、重合率を十分に上げる観点からアルキルビニルエーテル類、シクロアルキルビニルエーテル類、C<sub>1</sub>~C<sub>17</sub>のアルキル基を有する脂肪族モノカルボン酸のビニルエステル類、安息香酸ビニル、p-tert-ブチル安息香酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニルから成る群から選ばれた少なくとも一種を併用することが特に好ましい。

前記した各単量体成分から得られるフルオロオレフィン共重合体(I)に関して、共重合体の収

率、後述する如き各種有機溶剤に対する不溶解性および耐熱性などの観点から水酸基を含有するフルオロオレフィン共重合体(I)を形成する各単量体成分の比率はフルオロオレフィン15~70重量%、水酸基含有ビニル系単量体類1~40重量%、他の共重合可能な単量体類(II)0~84重量%、さらに好ましくはフルオロオレフィン20~80重量%、水酸基含有ビニル系単量体類3~25重量%、他の共重合可能な単量体類(II)10~77重量%に管理される。

さらに、前記した水酸基含有ビニル系単量体類および共重合可能な単量体類(II)の共重合体は、後述する各種有機溶剤に対して水酸基を含有するフルオロオレフィン共重合体(I)が溶解しない程度に、水酸基含有ビニル系単量体類および他の共重合可能な単量体類(II)のそれぞれの比率の範囲内で適宜決定される。

つぎに、本発明で使用する有機溶剤としては、非極性であるか、あるいは比較的溶解力が小さく、フルオロオレフィン共重合体(I)は溶解しない

が、分散安定化剤を溶解もしくは懸濁し得るものであればいずれも使用できる。

かかる有機溶剤の具体的なものとしては、ヘキサン、ヘプタンもしくはオクタン、の如き脂肪族炭化水素類；石油ベンジン、石油エーテル、リグロイン、ミネラルスピリット、石油ナフサもしくはケロシンの如き沸点が30~300℃なる範囲の炭化水素混合物類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンもしくはエチルシクロヘキサンの如き脂環式炭化水素類が挙げられ、これらを単独もしくは混合して用いても良い。また、フルオロオレフィン共重合体(I)が溶解しない範囲まで、例えば芳香族炭化水素系溶剤、アルコール系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤もしくはエーテル系溶剤等を併用することができる。

つぎに、本発明で用いる分散安定化剤は、前記した如き有機溶剤に溶解もしくは懸濁し得るもので、かつフルオロオレフィン共重合体(I)と親和性を有し重合時に生成する重合体微粒子を安定に分散し得るものである。

かかる分散安定化剤の具体的なものとしては次のようなものがある。

①-1：前記した如きフルオロオレフィン類とC<sub>4</sub>~C<sub>17</sub>のアルキル基を有する脂肪族モノカルボン酸のビニルエステル類、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、C<sub>2</sub>~C<sub>18</sub>のアルキル基を有するアルキルビニルエーテル類およびシクロアルキルビニルエーテル類から成る群から選ばれた少なくとも一種を主成分とし、必要に応じてこれらと共重合可能な他のビニル系単量体類をも共重合せしめて得られる共重合体類；

かかる共重合可能な他のビニル系単量体類（以下、ビニル系単量体類(II)と略記する。）の具体的なものとしては、前記したフルオロオレフィン共重合体(I)を形成する必須の単量体成分と共重合可能な単量体類(II)にあって、上記した分散安定化剤①-1の主成分の群を構成する各単量体類を除く全ての単量体類；前記した如き水酸基を含有するビニル系単量体類；コハク酸モノビニルエステル、アジピン酸モノビニ

ルエステル、セバシン酸モノビニルエステル、（メタ）アクリル酸もしくはクロトン酸の如きカルボキシ基を有する単量体類；アミノ基、カルボン酸無水基、エポキシ基、イソシアネート基、アミド基、アジリジニル基、加水分解性シリル基、シリルオキシカルボニル基、シリルオキシ基の如き反応性官能基を有するビニル系単量体類等が挙げられる。

②-1：ポリブタジエンやポリイソブレンなどの如き不飽和結合含有ポリオレフィン系重合体類にフルオロオレフィン類および上記したビニル系単量体類(II)から成る群から選ばれた少なくとも一種を共重合せしめて得られるグラフト共重合体類；

③-1：n-ブチル（メタ）アクリレート、iso-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレートの如きC<sub>4</sub>以上のアルキルアルコールの（メタ）アクリル酸エステル類を主成分とし、必要

に応じて上記したビニル系単量体類②をも共重合せしめて得られる共重合体類；

④：アルキド樹脂で前掲の如き各種溶剤に可溶なるもの；

⑤： $C_4 \sim C_{12}$ なるアルキルアルコールでエーテル化されたアルキルエーテル化メラミン樹脂縮合体であって、かつ前掲の如き各種溶剤に可溶なるもの；

⑥-1：12-ヒドロキシステアリン酸の如き水酸基含有飽和脂肪酸の自己縮合ポリエステル末端位にあるカルボキシル基に、アリルグリシジルエーテル、グリシジルビニルエーテルもしくはグリシジル(メタ)アクリレート等の如き不飽和結合含有エポキシ化合物を付加反応せしめて得られる如き末端不飽和結合含有ポリエステル類；

⑦-1：前記した如き $C_4 \sim C_{17}$ のアルキル基を有するカルボン酸ビニルエステル類、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、 $C_2 \sim C_{16}$ のアルキル基を有するアルキルビニルエーテル類および

有共重合体類および⑥-1の末端不飽和結合含有ポリエステルに $C_1 \sim C_3$ のアルキル基を有するカルボン酸ビニルエステル類を共重合せしめて得られる各グラフト共重合体類；

⑧-5、⑨-5、⑩-5：上記したそれぞれ⑧-3、⑨-3、⑩-3の各不飽和結合含有共重合体類に $C_1 \sim C_3$ のアルキル基を有するカルボン酸ビニルエステル類を共重合せしめて得られる各グラフト共重合体類が挙げられるが、グラフト点として上記したカルボキシル基および水酸基のほかに前記した如き反応性官能基を用いることも可能で、該グラフト点なる反応性官能基に対して該反応性官能基と反応し得る反応性官能基を有する不飽和結合含有単量体類を付加反応せしめることによっても不飽和結合含有共重合体を調製することができる。

さらに、前記した各分散安定化剤のうち不飽和結合を有するものに対して、本発明の組成物において分散体であるフルオロオレフィン共重合体(I)を形成する単量体混合物をグラフトして得

シクロアルキルビニルエーテル類から成る群から選ばれる少なくとも一種を主成分とし、必要に応じて上記したビニル系単量体類②をも共重合せしめて得られる共重合体類；

①-2、②-2、③-2、④-2：上記したそれぞれ①-1、②-1、③-1、④-1の各分散安定化剤のうち、カルボキシル基を有する共重合体のカルボキシル基に対して、上記した如き不飽和結合含有エポキシ化合物を付加反応せしめて得られる各不飽和結合含有共重合体類；

①-3、②-3、③-3、④-3：上記したそれぞれ①-1、②-1、③-1、④-1の各分散安定化剤のうち、水酸基を有する共重合体の水酸基に対して、無水マレイン酸、無水イタコン酸もしくは無水トリメリット酸モノビニルエーテルの如きカルボン酸無水基を含有する単量体類を付加反応せしめて得られる各不飽和結合含有共重合体類；

①-4、②-4、③-4、④-4：上記したそれぞれ①-2、②-2、③-2、④-2の各不飽和結合含有

られるグラフト共重合体も使用できる。

前記した如き各種の分散安定化剤のうち、グラフト共重合体を除く分散安定化剤類の溶解性の尺度としては、本発明の組成物において必須の成分である非水性重合物分散液の分散安定性もしくは重合安定性の点から、ヘプタントレランス(25℃)が200%以上(所定の樹脂固形分にヘプタンを滴下し、該樹脂溶液が白濁するに至るヘプタン量(減)を樹脂量(g)で除し、さらに100倍した値。)、さらには300%以上であることが好ましい。

前記した各種の分散安定化剤のうち、本発明の非水分散型樹脂組成物から形成される塗膜等の耐水性の観点から、①および②群の如きフルオロオレフィン系重合体(II)が特に好ましい。

前記した分散安定化剤として用いるフルオロオレフィン系重合体(II)の、前掲の有機溶剤に対する溶解性および耐水性などの観点から、フルオロオレフィン系重合体(II)を形成する単量体主成分の比率は、フルオロオレフィン10~70重量%

前記フルオロオレフィンと共重合可能な単量体類(1)および/またはビニル系単量体類(2)30~90重量%、さらに好ましくはフルオロオレフィン15~60重量%、前記フルオロオレフィンと共重合可能な単量体類(1)および/またはビニル系単量体類(2)40~85重量%に管理される。また、分散安定化剤にグラフト点をもたせるために、カルボキシル基含有単量体類、水酸基含有単量体類もしくは前記した如き反応性官能基を有する単量体類を前掲の各種有機溶剤に対する分散安定化剤の溶解性を落とさない程度にまで共重合することができる。

また、かかる分散安定化剤の使用量は固形分として、水酸基を含有するフルオロオレフィン共重合体(I)を形成する単量体総量100重量部当たり2~400重量部、さらに好ましくは5~300重量部の範囲内とするのが好ましい。

本発明になる非水性重合体分散液を調製するに当たり、使用する重合開始剤としては公知慣用のラジカル重合開始剤が使用され、かかる重合開始剤の代表例としては、アゾビスイソブチロニトリ

ル、アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ化合物；tert-ブチルパーオキシビバレート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネートなどの過酸化化合物がある。

かかるラジカル重合開始剤の使用量は、重合開始剤の種類、重合温度、共重合体の分子量等に応じて適宜決定されるが、概ね、共重合せしめる単量体総量の0.01~10重量%程度でよい。

また、かかる重合に照しては、ラウリルメルカプタン、オクチルメルカプタン、2-メルカプトエタノールまたは $\alpha$ -メチルスチレン・ダイマーなどの如き連鎖移動剤を用いて分子量を調節できる。

前記した各単量体成分から非水分散重合法によ

り非水性重合体分散液を調製するには、①溶剤および分散安定化剤を仕込んだ反応器に単量体類および重合開始剤をそれぞれ連続的に、あるいは分割して添加する、②溶剤、分散安定化剤、単量体類の一部および重合開始剤の一部を仕込んだ反応器に残りの単量体類および重合開始剤をそれぞれ連続的に、あるいは分割して添加する、③溶剤および分散安定化剤の一部を仕込んだ反応器に単量体類、重合開始剤および残りの分散安定化剤をそれぞれ連続的に、あるいは分割して添加する、④溶剤だけを仕込んだ反応器に単量体類、重合開始剤および分散安定化剤をそれぞれ連続的に、あるいは分割して添加する等の方法を採用することができる。

前記した非水性重合体分散液の調製において、反応温度および反応圧力は重合開始剤や重合溶剤の種類、目的とする共重合体の分子量に応じて適宜選択されるが、反応温度としては0~140℃、好ましくは40~100℃が採用され、反応圧力としては通常100kg/cm<sup>2</sup>以下が採用される。

つぎに、本発明で使用するフルオロオレフィン共重合体(I)の水酸基と反応性を有する硬化剤について説明する。

かかる硬化剤成分としては、従来公知のものが、いずれも使用可能であり、具体的には、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2,4-（ないしは2,6-）ジイソシアネート、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）もしくは1,3-ジ（イソシアネートメチル）シクロヘキサンの如きジイソシアネート類；4-イソシアネートメチルオクタメチレンジイソシアネートの如きトリイソシアネート類；前記ジイソシアネート類とエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパンもしくは水酸基含有ポリエステル等の如きポリヒドロキシ化合物とを反応させて得られるポリイソシア

ネット樹脂類：前記ジイソシアネート類と水を反応して得られるビュレット結合を有するポリイソシアネート樹脂類あるいは前記ジイソシアネート類を環化重合して得られるイソシアヌレート環を有するポリイソシアネート樹脂類；メチルエーテル化メチロールメラミン、*n*-ブチルエーテル化メチロールメラミン、*n*-ブチルエーテル化ベンゾグアナミン等のアミノ樹脂類；前記ポリイソシアネート類またはポリイソシアネート樹脂類をアルコール、フェノール、メチルエチルケトオキシムもしくはε-カプロラクタムの如き活性水を有する化合物でブロックして得られるブロックイソシアネート類；テトラブトキシチタン、トリブトキシアルミニウムもしくはテトラブトキシジルコニウムの如き多価金属アルコキシド類；前記多価金属アルコキシドをアセチルアセトンもしくはアセト酢酸エチルの如きキレート化剤と反応して得られる多価金属キレート化合物；無水トリメリット酸もしくは無水ピロメリット酸の如きポリカルボン酸無水物などがある。

アルキル基を有する脂肪族のビニルエステル) 300部、ミネラルスピリット 300部、*tert*-ブチルパーオキシビバレート 5部および*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 5部を仕込んだ。ついで、液化採取したヘキサフルオロプロピレン 150部を圧入し、攪拌しながら60℃で15時間反応させてから85℃に昇温し4時間反応を行なって、不揮発分(N. V.) 59.8%、ガードナー粘度(G. Vis.) S-T、ヘプタントレランス(H. T.) 2000%以上、ガードナーカラー(G. C.) 1以下なる樹脂溶液を得た。以下、これを分散剤(a-1)と略記する。

#### 参考例2 (同上)

参考例1と同様の反応器に*n*-ブチルビニルエーテル50部、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル10部、ラウリン酸ビニル 290部、「LAWS」(オランダ国シェル社製、芳香族成分を29.5容量%含むホワイトスピリット) 300部、トルエン50部、*tert*-ブチルパーオキシビバレート 5部および*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 5部を仕込んだ。ついで、液化採取したヘキサフルオロプロピレン 160部を圧入した後、参考例1と同様の反応を行ない、N. V. 50.7%、G. Vis. M-N、H. T. 1800%、G. C. 1以下、酸価(AN) 3.3なる樹脂溶液を得た。以下、これを分散剤(a-3)と略記する。

そして、かかる硬化剤を配合する場合、その配合量としては、非水性重合体分散液の固形分 100重量部に対して、硬化剤成分の固形分 1~100重量部の範囲が適当である。

かくして得られる本発明の非水分散型樹脂組成物はそのままで、あるいは組成物の必須成分であるフルオロオレフィン共重合体(I)中の水酸基と反応し得る上記した如き硬化剤や、顔料、充填剤、硬化触媒等を配合して塗料、シーリング剤、フィルム等の用途に使用することができる。

#### (実施例)

次に、本発明を参考例、実施例および比較例により一層具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のものに限定されない。なお、以下において部および%は特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。

#### 参考例1 (分散安定化剤の調製例)

窒素で充分置換した1ℓステンレス製オートクレーブにエチルビニルエーテル50部、「ベオバー9」(オランダ国シェル社製、C<sub>9</sub>なる分岐した

エート 2.5部を仕込んだ。ついで、液化採取したクロロトリフルオロエチレン 150部を圧入した後、参考例1と同様に反応を行ない、N. V. 55.8%、G. Vis. O-P、H. T. 1800%、G. C. 1以下、水酸基価(OHV) 5.4なる樹脂溶液を得た。以下、これを分散剤(a-2)と略記する。

#### 参考例3 (同上)

参考例1と同様の反応器に「ベオバー9」232部、アジピン酸モノビニルエステル8部、「アイソバーE」(米国エクソン社製の脂肪族炭化水素混合物；b.p. = 115~142℃) 300部、トルエン50部、*tert*-ブチルパーオキシビバレート 4部および*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 4部を仕込んだ。ついで、液化採取したヘキサフルオロプロピレン 160部を圧入した後、参考例1と同様の反応を行ない、N. V. 50.7%、G. Vis. M-N、H. T. 1800%、G. C. 1以下、酸価(AN) 3.3なる樹脂溶液を得た。以下、これを分散剤(a-3)と略記する。

ついで、攪拌装置、温度計、還流冷却器および



特開平2-34605 (8)

窒素導入管を附えた1』の反応器に、かくして得られた分散剤(a-3) 500部、この分散剤(a-3)中のカルボキシル基と等当量なるグリシジルメタアクリレート 4.2部、2-メチルイミダゾール 0.5部およびヒドロキノ 0.5部を仕込んで攪拌しながら130℃まで昇温し、引き続いて同温度で6時間反応させることにより、グリシジルメタアクリレートを分散剤(a-3)に付加せしめ、反応はANの追跡により行なった。かくして、N. V. 51.1%, G. Vis. N. H. T. 1600%, G. C. 9, AN 1以下なる樹脂溶液を得た。以下、これを分散剤(b-1)と略記する。

さらに、同様の反応器に、かくして得られた分散剤(b-1) 400部を仕込んで窒素雰囲気下に攪拌しながら65℃に昇温し、ついで同温度で酢酸ビニル50部、アロピオン酸ビニル50部、トルエン70部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)10部およびtert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 7.5部からなる混合物を3時間かけて滴下し、滴下終了後も同温度

で5時間反応させてから90℃に昇温し3時間反応を行なって、酢酸ビニルおよびアロピオン酸ビニルを分散剤(b-1)にグラフトせしめ、N. V. 51.0%, G. Vis. M-N, H. T. 1000%, G. C. 10なる樹脂溶液を得た。以下、これを分散剤(c-1)と略記する。

参考例4 (同上)

参考例3の後段と同様の反応器に、「アイソパー-E」170部およびトルエン67.5部を仕込んで窒素雰囲気下に攪拌しながら110℃に昇温し、ついで同温度で2-エチルヘキシルアクリレート 490部、2-ヒドロキシプロピルアクリレート108部、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート5部、tert-ブチルパーオキシベンゾエート2.5部および「アイソパー-E」100部からなる混合物を4時間かけて滴下し、滴下終了後も同温度に10時間保持せしめて、N. V. 60%, G. Vis. A<sub>4</sub>, H. T. 1800%, G. C. 1以下、OHV 5.2なる樹脂溶液を得た。以下、これを分散剤(a-4)と略記する。

ついで、参考例3の後段と同様の反応器に、かくして得られた分散剤(a-4) 800部と、この分散剤(a-4)中の水酸基と等当量なる無水マレイン酸 7.2部とトリフェニルフォスフィン 0.5部とを仕込んで115℃まで昇温し、引き続いて同温度で3時間反応させることにより、無水マレイン酸を分散剤(a-4)に付加せしめた。かくして得られた不飽和結合含有共重合体は、N. V. 61%, G. Vis. A<sub>4</sub>, H. T. 1800%, G. C. 3, OHV 1以下なる溶液であった。以下、これを分散剤(b-2)と略記する。

参考例5 (同上)

参考例3の後段と同様の反応器に、「ペオパー9」350部、シクロヘキサンカルボン酸ビニル 100部、エチルビニルエーテル50部、ミネラルスピリット 300部、tert-ブチルパーオキシビバレート5部およびtert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート5部を仕込み、攪拌しながら60℃で8時間反応させてから85℃に昇温し4時間反応を行なって、N. V. 60.5%, G. Vis. U

-V, H. T. 2000%以上、G. C. 1以下なる樹脂溶液を得た。以下、これを分散剤(a-5)と略記する。

参考例6~10 (非水性重合体分散液の調製例)

窒素で充分置換した1』ステンレス製オートクレープに、第1表に示した如き溶剤の一部および分散安定化剤を仕込んで攪拌しながら60℃まで昇温し、ついで単量体類と、重合開始剤および残りの溶剤の混合物とをそれぞれ3時間かけて滴下し(フルオロオレフィンのうちヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレンについては液化採取して圧入し、またテトラフルオロエチレンについては液化採取することなくそのまま圧入した。)、滴下終了後も同温度で10時間反応させてから85℃に昇温し4時間反応を行なって、第1表に示した性状を有するブロックの生成がない分散良好な非水性重合体分散液D-1~D-5を得た。

(以下余白)

表 1

非水性重合体分散液の種類		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
		D-1	D-2	D-3	D-4	D-5
共重合体 (I)	ヘキサフルオロプロピレン	50				50
	クロロトリフルオロエチレン		50		65	
	テトラフルオロエチレン			40		
	2-ヒドロキシエチルビニルエーテル	10		10		
	4-ヒドロキシブチルビニルエーテル		10			10
	6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル				5	
	エチルビニルエーテル	20			25	
	シクロヘキシルビニルエーテル			25		20
	プロピオン酸ビニル		20			20
	ビバリン酸ビニル	20				
(II)	「ベオバー 9」 ①)		20	25		
	D-(tert-ブチル安息香酸)ビニル				15	
	重合開始剤の使用量(X)	ABNV 2)		1	1	
	(封鎖剤使用)	TBP 3)			1.5	1
		TBEH 4)	1	1	1	1
	溶剤の種類 (混合溶剤の使用比率は重量比)	ミネラルスピリット	調整	75		
		「LAWS」 5)			80	調整
		「アイソパー-E」 6)		80		
		トルエン		25	20	
	分散安定化剤の種類	(a-1)	(b-2)	(c-1)	(b-2)	(a-5)
	不揮発分 (X)	50	50	50	50	50
	ガードナー粘度	L-M	I-J	G-H	E-F	M-N

①) 「ベオバー 9」: オランダ国シェル社製、C<sub>9</sub>なる分岐したアルキル基を有する脂肪族のビニルエステル

2) ABNV: 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)

3) TBP: tert-ブチルパーオキシビバレート

4) TBEH: tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート

5) 「LAWS」: オランダ国シェル社製、芳香族成分を29.5重量%を含むホワイトスピリット

6) 「アイソパー-E」: 米国エクソン社製、脂肪族炭化水素混合物

#### 実施例 1~6

第1表に示した非水性重合体分散液、硬化剤、硬化触媒および着色材を第2表に示した割合で配合し、ミネラルスピリットでエアスプレー可能な粘度まで希釈して各別に塗料を調製した(調製した塗料の塗装不揮発分を第2表に示した。)

ついで、下塗りとしてアクリル-ウレタン系白色塗膜(ベースポリマー、メチルメタアクリレート/エチルアクリレート/β-ヒドロキシエチルメタアクリレート/アクリル酸=30/59/10/1(重量比)のイソシアネート硬化塗膜、顔料-ルチル型酸化チタン)が塗装されたリン酸亜鉛処理鋼板(厚さ 0.8mm)に、上記調製した塗料をエアスプレー塗装し、第2表に示した条件で硬化せしめて(硬化)塗膜を得た。

かくして得られた塗膜について“うちみ”や“ふくれ”などの如き塗面の仕上がり状態を評価し、さらにサンシャインウエザオメーターに4000時間曝露して光沢変化を調べた。結果を第2表にあらわして示す。

#### 比較例 1

実施例 1 で使用した非水性重合体分散液 D-1 の分散体であるフルオロオレフィン共重合体 (I) と同一組成の共重合体をメチルイソブチルケトン中で、溶液重合法により調製し (N, V, 57.1%, G, Vis, Z-Z), 実施例 1 と同一の塗料配合にて白色塗料を得た。この時の塗装不揮発分は 33.2% であった。以下、実施例 1 と同様の操作を行ない、その結果、塗面の仕上がり状態は“ふくれ”を生じており、不良であった。塗膜不良につき促進耐候性試験は実施しなかった。

#### 比較例 2

実施例 4 で使用した非水性重合体分散液 D-3 の分散体であるフルオロオレフィン共重合体 (I) と同一組成の共重合体をメチルエチルケトン中で、溶液重合法により調製し (N, V, 51.5%, G, Vis, X-Y), 実施例 4 と同一の塗料配合にて白と赤の混合塗料を得た。この時の塗装不揮発分は 32.0% であった。以下、実施例 4 と同様の操作を行ない、その結果、塗面の仕上がり状態は“ふ

くれ”を生じており、不良であった。塗膜不良につき促進耐候性試験は実施しなかった。

(以下余白)

第 2 表

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
配 合	非水性顔料分散液 D-1	100	100				
	“ D-2			100			
	“ D-3				100		
	“ D-4					100	
	“ D-5						100
風 化 耐 性 試 験 条 件	バーノック DN-980 1)	15.9		15.9			
	バーノック B7-671 2)						18.9
	スミマル M-100C 3)				18		
	ネイキュア 5225 4)			25	0.25		
	タイベーク CR-93 5)	33.3	28.9	32.0	31.4	26.9	33.7
	MA-100 6)			1.3			
	ファーストゲンスーパーレッド YE 7)				0.9		
塗膜不降充分 (降膜%)		40.5	41.2	41.8	43.0	44.8	39.3
硬化条件		25℃/10日間	110℃/1時間	25℃/10日間	180℃/30分	110℃/1時間	160℃/30分
塗面の仕上がり状態		良好	良好	良好	良好	良好	良好
曝露後の光沢保持率 (%)		95	96	94	92	88	91

- 註) 1) バーノック DN-980 : 大日本インキ化学工業株式会社、無鉛型タイプ・ポリイソシアネート樹脂、N. V. 75%  
 2) バーノック B7-671 : 大日本インキ化学工業株式会社、無鉛型タイプ・ポリイソシアネート樹脂のプロック化物、N. V. 75%  
 3) スミマル M-100C : 住友化学工業株式会社、ヘキサメトキシメチルメラミン、N. V. 100%  
 4) ネイキュア 5225 : 米国キング社製、硬化触媒  
 5) タイベーク CR-93 : 石原産業株式会社、ルチル変性化チタン  
 6) MA-100 : 三菱化成工業株式会社、カーボンブラック  
 7) ファーストゲンスーパーレッド YE : 大日本インキ化学工業株式会社、キナクリドン系有機顔料

特開平 2-34605 (11)

〔発明の効果〕

本発明のフルオロオレフィンと水酸基を含有するビニル系単量体類を必須の単量体成分とし、該単量体混合物から調製されるフルオロオレフィン共重合体（I）を溶解しない有機溶剤中で、該有機溶剤に溶解もしくは膨潤し得る分散安定化剤の存在下に、非水分散重合せしめて得られる非水性重合体分散液を必須成分として含んで成る非水分散型樹脂組成物は、従来の水酸基含有フルオロオレフィン共重合体系のものにおいて使用することが溶解性の点で制約された低光学反応性、かつ低溶解性の有機溶剤を使用することができる。従って、本発明の非水分散型樹脂組成物は、使用する有機溶剤の前記性質、即ち、低光化学反応性および低溶解性などの性質により低公害であり、かつ下塗り塗膜を侵さない等の優れた特徴を有するものである。また、本発明の非水分散型樹脂組成物の必須の構成成分である非水性重合体分散液において、重合体が高分子量タイプもしくは高不揮発タイプであっても粘度が比較的低いという粘度特

性から、本発明の非水分散型樹脂組成物は厚膜塗装が可能で、タレにくく、かつ揮発性溶剤の使用量を低減化することができるなど、優れた作業性を有している。

以上のように、本発明の非水分散型樹脂組成物は、塗料用、シーリング剤、フィルム用等の各種の用途に極めて有用なものである。

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社  
代理人 弁理士 水 野 喜 夫

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成8年(1996)10月8日

【公開番号】特開平2-34605

【公開日】平成2年(1990)2月5日

【年通号数】公開特許公報2-347

【出願番号】特願昭63-182831

【国際特許分類第6版】

C08F 214/18 MKK

2/14 MBD

214/24 MKN

214/26 MKQ

214/28 MKR

216/02 MKV

C08L 27/12 LGJ

【F I】

C08F 214/18 MKK 9166-4J

2/14 MBD 9362-4J

214/24 MKN 9166-4J

214/26 MKQ 9166-4J

214/28 MKR 9166-4J

216/02 MKV 9456-4J

C08L 27/12 LGJ 9166-4J

## 手 続 補 正 書

平成7年6月27日

特許庁長官 氏 名 草 綾

### 1. 事件の概要

昭和63年特許願第182831号

### 2. 発明の名称

非水分散型樹脂組成物

### 3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

〒174 東京都板橋区板橋5丁目3番58号

(258) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 氏 名 補 正 者

### 4. 代理人

〒103 東京都中央区日本橋3丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京 (03) 5203-7759

(5876) 弁理士 氏 名 補 正 者



### 5. 正の記載

明細書の「特許請求の範囲」の欄

および「発明の詳細な説明」の欄

### 6. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を、明細書のように訂正する。

(2) 第1頁、12行目より第19頁、4行目にかけての記載を、次のように訂正する。

「前掲したような各種の分散安定化剤のうち、本発明の非水分散型樹脂組成物から形成される樹脂などの、とりわけ、耐水性などの観点から、それぞれ、①および②群に属するよう、いわゆるフルオロオレフィン系重合体(Ⅱ)、③群に属するよう、いわゆるアクリル系重合体、ならびに④群に属するよう、いわゆるビニル系重合体などの使用が、特に望ましい、また、分散安定化剤に」

以 上

(別紙)

修正後の特許請求の範囲  
(特願昭53-152831号)

- 「1. フルオロオレフィンと、水酸基を有するビニル系単体類とを必須の組成成分とし、さらに必要に応じて、共重合可能なその他の単体類を含む単体混合物と、該単体混合物から得られる、水酸基を有するフルオロオレフィン共重合体(1)と溶解しない有機溶剤中で、該有機溶剤に溶解しない溶解剤を分散媒として用いて共重合せしめることにより得られる非水性重合体分散液と、必須の成分組成成分として含有することとを特徴とする、非水性重合体分散液、
2. フルオロオレフィンと、水酸基を有するビニル系単体類とを必須の組成成分とし、さらに必要に応じて、共重合可能なその他の単体類を含む単体混合物と、該単体混合物から得られる、水酸基を有するフルオロオレフィン共重合体(1)と溶解しない有機溶剤中で、該有機溶剤に溶解しない溶解剤を分散媒として用いて共重合せしめることにより得られる非水性重合体分散液と、水酸基と反応性を有する硬化剤とを、必須の成分組成成分として含有することとを特徴とする、非水性重合体分散液、
3. 前記したフルオロオレフィン共重合体(1)が、(1)フルオロオレフィン(5〜70重量部)、(11)水酸基を有するビニル系単体類(1〜40重量部)および(11)共重合可能なその他の単体類(0〜24重量部)を、総量が100重量部となるように用いて共重合せしめることにより得られるものである、請求項1または2に記載の組成物、
4. 前記したフルオロオレフィン共重合体(1)が、前記したフルオロオレフィン(1)として、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよびC<sub>1</sub>〜C<sub>10</sub>なるアルキル基を有する(パー)フルオロアルキルトリフル

オロビニルエーテルよりなる群から選ばれ、少なくとも1種の化合物を用いて得られるものである、請求項1または2に記載の組成物、

5. 前記したフルオロオレフィン共重合体(1)が、C<sub>1</sub>〜C<sub>10</sub>なるアルキル基を有するアルキルビニルエーテル類、シクロアルキルビニルエーテル類、C<sub>1</sub>〜C<sub>10</sub>なるアルキル基を有するカルボン酸ビニルエステル類、 $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -ブチラジド誘導体ビニルおよびシクロヘキサノカルボン酸ビニルよりなる群から選ばれ、少なくとも1種の化合物を用いて得られるものである、請求項1または2に記載の組成物、
6. 前記した分散媒がフルオロオレフィン系重合体(1)である、請求項1または2に記載の組成物、
7. 前記した分散媒が、C<sub>1</sub>〜C<sub>10</sub>なるアルキル基を有するカルボン酸ビニルエステル類、シクロヘキサノカルボン酸ビニル、C<sub>1</sub>〜C<sub>10</sub>なるアルキル基を有するアルキルビニルエーテル類およびシクロアルキルビニルエーテル類よりなる群から選ばれ、少なくとも1種の化合物を必須の成分とし、非水性成分として、フルオロオレフィンを含有しない重合体、C<sub>1</sub>以下のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル類を必須の成分とする共重合体、アルキド樹脂およびアミノ樹脂よりなる群から選ばれ、少なくとも1種の化合物である、請求項1または2に記載の組成物、
8. 前記した分散媒が、重合性共重合を有する重合体である、請求項1または2に記載の組成物、
9. 前記した水酸基と反応性を有する硬化剤が、ポリイソシアネート化合物、ブロック化ポリイソシアネート化合物およびアミノ樹脂よりなる群から選ばれ、少なくとも1種の化合物である、請求項1または2に記載の組成物、

は 上